

(10)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公報番号

特開平11-327145

(43)公開日 平成11年(1999)11月29日

(51)Int.Cl. ⁴	統別記号	P 1		
G 0 3 F	6 0 1	G 0 3 F	7/089	6 0 1
7/004	6 0 4	7/004	5 0 4	
H 0 1 L	21/027	H 0 1 L	21/30	6 0 2 R

検査請求 来藤求 青木重の取3 OL (全14頁)

(21)出願番号	特願平10-132291	(11)出願人	0000002001 富士写真フイルム株式会社 神奈川県横浜市中区210番地
(22)出願日	平成10年(1998)5月14日	(72)発明者	青木 伸哉 碧岡 良輔 野村昭雄 田中川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
		(72)発明者	佐藤 健一郎 野田昭雄 田中川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
		(72)発明者	青木 利男 野間邦根 田中川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名稱】 ポジ型感光性樹脂物

(57)【要約】

【課題】 液状界面活性剤を含み、該作用により分解してアルカリ可溶性となる高分子、活性光漂白または活性酸の照射により該を発生する化合物、分子量が1000以下の中分子アミド物質を含む化合物、含窒素複数基化合物及び芳香族及び/またはシリコン基等活性剤を含有するポジ型感光性樹脂物。

【解決手段】 液状界面活性剤を含み、該作用により分解してアルカリ可溶性となる高分子、活性光漂白または活性酸の照射により該を発生する化合物、分子量が1000以下の中分子アミド物質を含む化合物、含窒素複数基化合物及び芳香族及び/またはシリコン基等活性剤を含有するポジ型感光性樹脂物。

h

g

c

e

ge g f

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 液状脂肪酸或水系脂质组合物を含み、該の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、(B) 脂肪光緑または放光性の部材により酸を発生する化合物、(C) 分子量が100以下のスルホンアミド構造を含む化合物、(D) 脂肪酸可溶性化合物、及び(E) フォッソ系及び/またはシリコン系界面活性剤、を含有することを特徴とするボジ型感光性樹脂組成物。

【請求項2】 更に(F) 酸の作用により分解する基を有し、アルカリ可溶性が酸の作用により増大する分子量が2000以下の低分子酸分解性放光性化合物を含有することを特徴とする請求項1記載のボジ型感光性樹脂組成物。

【請求項3】 放光光源として、220nm以下の成長の速い紫外光を使用することを特徴とする請求項1又は2に記載のボジ型感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の印刷装置の製造、さらにはその他のフィットアブリケーション工程に使用されるボジ型感光性樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは通常外線、X線、電子線等の波長の光エネルギーを用いる半導体装置の露光装置用に用いられるボジ型感光性樹脂組成物、特にAFエキシマーレーザーを用いる半導体素子の露光装置用に用いられるボジ型感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路は高集成化が進み、LSIやVLSIが汎用化されるとともに集積回路の最小パターン幅はサブハーフミクロンの領域に至り、さらに微細化が進んでいる。そのため、微細パターン形成のためのフィトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとしてレジストのパターン化が用いられる。例えば、40ビットまでの集成度のDRAMの製造には、現在まで、高圧水射流の4μ(36nm)が光露として使用され、2500ピットDRAMの图案プロセスには、1μに変化するエキシマーレーザー(248nm)が露光光源として実用化されてきた。また10ビット以上の集成度を持つDRAMの製造を目的として、より波長の光露が検討されており、AFエキシマーレーザー(193nm)、Fエキシマーレーザー(157nm)、X線、電子線の利用が有効であると考えられている(上野ら)。「短波長フォトレジスト材料-LSIに向けた露光加工-J. ふんしん出版、1988年)。

【0003】 特にAFエキシマーレーザーが次世代の露光光源として注目され、AFエキシマーレーザ光用の高感度、遮蔽能力で、且つドライエッキング耐性に優れたレジストの開発が望まれている。従来の1種及び2種エキ

シマレーザー露光用のレジスト材料においては、高いドライエッキング耐性を得るために、芳香族ポリマーを含有するレジストが広く用いられており、例えはボラック樹脂系レジストあるいはポリビニルフェノール系の化学増感型レジストが知られている。しかしながら、Fエキシマーレーザ耐性を付与する目的で導入された芳香族ポリマーを含有するレジストは、AFエキシマーレーザ光の波長域ではほとんど光を吸収しないために、レジスト膜の底部にまで露光することを困難であり、従来のレジストは露光形状の良好なパターンが得られなかった。

【0004】 また、レジストの透明性を改良するために芳香族を全く含まない繊維状ポリマー、例えはポリメチルメタクリレートを用いる方法が知られている(1.J.V.A. Sci. Technol., 89, 3357(1991))。しかしながら、これらのポリマーを用いる場合には、ドライエッキング耐性が十分でなく、実用的でない。AFエキシマーレーザ光用のレジスト材料の開発に当たっては、透明性が良好で、高いドライエッキング耐性の両方を有することが最大の課題とされている。

【0005】一方近年、露光式成形水系基を含有するレジストが、芳香族基と同様のドライエッキング耐性を示し、且つFエキシマーレーザ光の吸収が小さいことがProc. SPIE, 1672, 66(1990)で報告され、注目されるようになってきた。露光式成形水系基を含有するポリマーをレジストに用いる試みが古くからなれば、例えは特開昭60-195542号、特開平1-217433号、特開平2-59751号ではノルボルネン系のポリマーが開示されており、特開平2-146045号に露光式成形水系基を有する水系マレイン酸単位を有するアルカリ可溶性樹脂が複数開示されている。また、特開平5-8951号等ではノルボルネンと酸分解能で保護されたアクリル酸系エステルの共重合体が、特開平4-39665号、特開平5-265212号、特開平5-80515号、特開平7-214511号等では側鎖にアダマンタン骨格を有する共重合体が開示され、特開平7-252324号、特開平9-221529号では有機酸式成形水系基を有する複数酸7～12の脂肪酸式成形水系基がポリマーの側鎖に連結した化合物、例えは、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカジメチレン基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメチル基、ノルボルナンジメチル基、ノルボルナンジメチル基、アダマンタンジメチル基、また、特開平7-199467号にはトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、シクロヘキサメチル基、シクロヘキサメチルオキシエチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシル基がポリマーの側鎖に連結した化合物が開示されている。更に、特開平9-325498号にはシクロヘキサン及びノルボルニル骨格を主鎖に有する化合物が、特開平9-230595号、特開平9-242440号、特開平10-10739号、M057-33196、EP794416、EP790976号にはシクロオレフィン等の各種環状オレフィン類が主鎖に導入された化合物が開示され、特開平8-82925号、特開平9-230592号にはテルペノイド骨格の内、メンチル基またはメンチル基導体を含む

有する化合物が好ましいことが記載されている。

【0006】また、リソグラフィーブロックスに起因する欠陥が生じたり低下の大きな要因の一つになっており、最近、特に重要な問題となっている。例えば、現像欠陥は一般的に現像時の気泡と現像液中の溶存ガスによるマイクロバブルが一因となり欠陥を発生させると常われており(平野ら:第4回応用物理学会講演会予稿集270-26-9(1996))、ウエッパーが大口径化し、現像液の吐出量が増加するに従って、さらに気泡対液小量となっている。これらの気泡対液として、ソフトに現像液が吐出されるような装置上の改良(マイエニスフォーラム社出版、US5195205コンタミネーションコントロール技術、41(1992)、参考)や溶存ガスの気泡緩衝の付加により気泡の生成が抑制されているものの十分満足できるレベルではない。

【0007】また、現像欠陥を低減するため42、現像液中にノニオニン系の界面活性剤を添加し、現像液の潤滑性を向上させ気泡緩衝を促進する工夫や、ノボラック系のレジスト中の界面活性剤の種類と添加量を最適化することで現像性を向上させる試みがなされている(開発ら:第4回応用物理学会講演会予稿集270-26-7(1996))。しかし、これらの方法では芳香族系のポリマーを用いたArF用の化学増感系レジストの現像欠陥を低減することは、十分でないばかりか、むしろ、過剰感になる場合さえあり、現像欠陥を低減するためのどのように対処していくのが、これまで全く良い例が指摘がなかった。しかも現像欠陥を低減するにあたり、レジストの現像性を向上させると現像膜やプロファイルが劣化する傾向があり対立化が頭痛で困難であった。

【0008】さらに、従来の芳香族系のポリマーを用いたArF用ボルボン化増感系レジストでは、例えばProc. SPIE 1672, 46(1992)、Proc. SPIE 2438, 551(1995)、Proc. SPIE 2438, 563(1995)、Proc. SPIE 1925, 14(1993)、J. Photopolym. Sci. Tech. Vol. 8, No. 4, 535(1995)、J. Photopolym. Sci. Tech. Vol. 5, No. 1, 207(1992)、J. Photopolym. Sci. Tech. Vol. 8, No. 4, 561(1995)、Jpn. J. Appl. Phys. 33, 1023(1994)等に記載されているように、露光から現像(PEB)までの露置時間が長くなるに従い、発生した膜が縮れたり、また、露置中の現像不均一性によりレジスト表面の膜が失失してしまし、露置や現像後のレジストパターンのプロファイルも縮れが発生してしまうという問題があった。これらを解決する手段として、芳香族系のポリマーを用いた化学増感系レジストにアミンを添加する技術が特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-327369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-327266号、特開平5-257282号、特開平5-242607号、特開平5-242608号、特開平5-266310号、特開平6-317902号、特開平7-127929号、特開平7-146558号、特開平7-319153号、特開平7-906840号、特開平7-333844

号、特開平7-219212号、特開平7-92673号、特開平7-28247号、特開平-22220号、特開平-8-126630号、特開平8-123930号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-192706号、特開平9-325496号、特開平7-508840号、US5525453号、US5629134号、US5667936号等に多く開示されており公知である。しかしながらこれらアミンを現像時現像液に水素結合を有する非芳香族系のポリマーを用いたArF用の化学増感系レジストに添加すると確かに、芳香族系のポリマーを用いた場合と同様、感度変化や現像液のレジスト/パターンのプロファイル変化や現像速度に変動があるものの、現用現像液が極端に低めで劣る結果となりその対策が望まれていた。【0009】一方、感度向上やレジスト/パターンの形状改善を目的として、ArFエキシマレーザー光用の化学増感系レジストにカルボン酸化合物やスルホン酸アミド化合物を添加することが特開平7-92679号、特開平-8-181279号、特開平5-181263号、特開平7-92685号に開示され、特開平7-214394号、特開平9-5987号、W094/01805号にはアミド化合物やイミド化合物を添加することが開示された公知である。また、特開平9-60216号公報にはアミンとカルボン酸化合物を添加し、感度・解像力に優れ、露光から現像までの間の引張強度・安定性を改良することが、明確されている。

【0010】ところが、特開平9-60216号で好ましいものとして示されている感度・感度・感度のアミン(例えばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン)と芳香族カルボン酸(例えばサリチル酸、ニトロ安息香酸、タル酸)を現像時現像液に水素結合を有する非芳香族系のポリマーを用いたArFエキシマレーザー光用の化学増感系レジストに添加すると、ArFエキシマレーザー光用の化学増感系レジスト現像物の場合と同様、露光からPEBの間に引張強度・安定性に対して効果がみられるものの、現像現像欠陥が極めて劣る結果となり、その対策が望まれていた。また、露点のアミンはPEBの間に漏洩しやすい現象のためアミンの現像効果が全く発現しなくなったり、ホットプレートなどの熱処理装置に用いられる装置をアミンで汚染してしまうなどのリスク上の懸念があった。

【0011】同様に、特開平5-181263号、特開平7-92685号に開示されているスルホン酸アミド化合物を現像時現像液に水素結合を有する非芳香族系のポリマーを用いたArFエキシマレーザー光用の化学増感系レジスト現像物に添加すると、確かに表面露化現象の形成は抑制されるものの、現像欠陥が発生してしまうという問題点を有していた。

【0012】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は露光外線、特にArFエキシマレーザー光に対し、特に現像

半、レジストプロファイルが優れ、現像欠陥の問題を生じないとともに、半導体制造プロセス上安定性の優れたボジ型感光性樹脂組成物を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ボジ型感光性樹脂組成物の構成材料を検討した結果本発明に至った。即ち、本発明は下記構成によって達成される。

(1) (A) 環状脂肪族換氫水素骨格構造を含み、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる組合体。

(B) 活性光線または射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 分子量が100以下のスルホンアミド構造を含む化合物、(D) 含能素堆積性化合物、及び(E) フッ素系及び/またはシリコン系感光活性剤を含むすることを特徴とするボジ型感光性樹脂組成物。

(2) 更に(F) 酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する分子量が200%以下の低分子量分解性樹脂阻化剤を含むすることを特徴とする上記(1)に記載のボジ型感光性樹脂組成物。

(3) 製光光源として、250nm以下の波長の紫外部光を適用することを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のボジ型感光性樹脂組成物。

【0014】本発明のボジ型感光性樹脂組成物は、前記の現像欠陥に対し特異的に優れた効果を有する。その理由は明白ではないが、(C) スルホンアミド化合物と、(D) 含能素堆積性化合物と、(E) 特定の界面活性剤との組み合わせにより得られたものと思われる。例えば(C) スルホンアミド化合物と、(E) 特定の界面活性剤だけの組み合わせでは、本発明の効果は実現できなかった。

【0015】

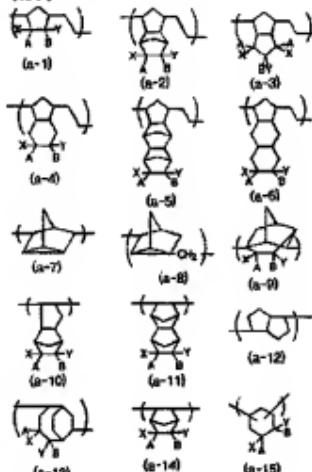
【発明の実施の形態】以下、本発明に適用する化合物について詳細に説明する。まず、本発明における(A)環状脂肪族換氫水素骨格構造を有する、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる組合体としては、従来開発されているものを用いることができるが、その組合体の具体例としては、例えば下記(a-1)～(a-15)で表されるよう

主として環状脂肪族炭化水素骨格単位を有し、酸の作用により分解する基(酸分解性基ともいう)を有する組合体や、酸側に環状脂肪族炭化水素骨格を有する下記(b-1)～(b-7)で表される過渡金属イオンと、酸分解性基を有する組合体を挙げることができる。

【0016】また、下記(a-1)～(a-15)、(b-1)～(b-7)で表される構造単位等の環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する組合体以外に、下記(c-1)～(c-4)で表される構造単位を共通化基底として含んでもよい。

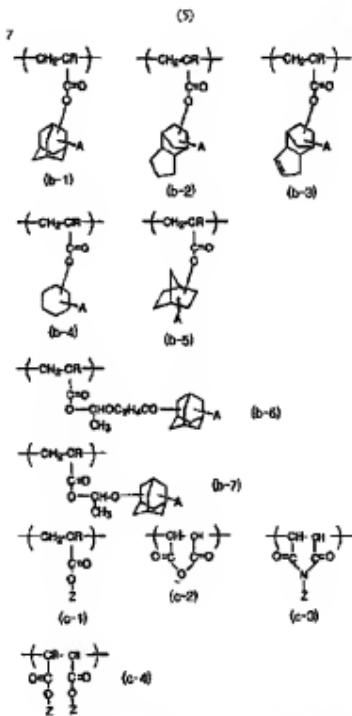
【0017】

【化1】



【0018】

【化2】



【0019】前記(a-1)～(a-15)、(b-1)～(b-7)で表される構造単位において、A、Bは各々独立に水素原子、水酸基、カルボキシル基、アルキシカルボニル基、炭素数が1～10個の置換もしくは非置換の、アルキル基、

アルコキシ基又はアリル基を表し、AとBが結合して環を形成してもよい。X、Yは、各々独立に酸の作用により分解する基を表す。前記式(a-1)～(b-7)、(c-1)～(c-4)においてRは水素原子、メチル基等の炭素数1～3個のアルキル基を表す。Zは水素原子、炭素数が1～10個の置換もしくは非置換のアルキル基、アルキシカルボニル基もしくは環の作用により分解する基を表す。】

【0020】上記において、アルキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブロキシカルボニル基等が挙げられる。炭素数が1～10個のアルキル基としては、置換されていてもよい、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基が挙げられる。具体的には

メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、1-ブチル基、1-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシメチル基等が挙げられる。炭素数が1～10個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、エトキシ基、エーブルキシ基、ブロキシ基、イソブロキシ基等が挙げられる。炭素数が1～10個のアリル基としては、2-フロロエチル基等が挙げられる。AとBとが結合して形成する環としては、AとBが結合して-C(=O)-O-C(=O)-、-C(=O)-NH-C(=O)-、-CH₂-C(=O)-O-C(=O)-、等を形成して環となつものが挙げられる。

【0021】酸の作用により分解する基としては、-(CH₂)_n、-COORa基もしくは-(CH₂)_n-OCORb基が挙げられる。ここでR_aは、炭素数2～20個の炭化水素基を表し、その炭化水素基としては、

1-ブチル基、ノルボルニル基、シクロデカニル基等が挙げられる。Rbとしては、アトラヒドロフラニル基、ナトラヒドロビラニル基、エトキシエチル基、イソプロピルエチル基等のアルキシエチル基、ラクトン基、又はシクロヘキシキシエチル基を挙げる。nは0又は1を表す。

【0022】上記各基における異なる置換基としては、ハロゲン原子、シメチル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0023】前記(n-1)～(n-6)で表される換基単位を有する重合体は、例えば、環状オレフィン類をメタセシス触媒の存在下、荷重過剰で、あるいは荷重過剰で中間重合することによって得られる。開録(共)重合は例えば W.L.Troutt Jr. J Am. Chem. Soc., 82, 2337(1960)や A.Pacconi, Macromol. Chem., 188, 2585(1987)又は特開昭54-31300号、特開平1-197460号、特開平2-42094号、EP0789279号等に記載の合成方法により容易に得できる。ここで用いられるメタセシス触媒とは、例えば高分子季半錠、高分子の亜成り式(1)、共立出版(075-3811199)や特開昭4-77999号に記載の化合物、具体的にはタングステン及び/またはモリブデン系などの遷移金属のハロゲン化合物と有機アルミニウム化合物またはこれらと第三成分とからなる触媒系が用いられる。

【0024】上記タングステンおよびモリブデン化合物の具体例としては、五種化タングステンおよびタングステンオキサイト、タクロライドが挙げられ、有機アルミニウム化合物としてはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジ-ブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムモノブオキサイトおよびトリアルミニウム-水(モル比1:0.5)が挙げられる。開録重合を起こすにあたり、上記タングステンまたはモリブデンの化合物1モルに対する有機アルミニウム化合物の使用割合は0.5モル以上が好ましい。重合活性等を最大にさせる目的で用いられる第三成分の触媒としては、水、過酸化水素、過酸化水素過酸化水素、チッソ含有有機金属性、ハロゲン含有有機化合物、リン含有有機化合物、碳素含有有機化合物、金属含有有機化合物等が挙げられる。タングステンまたはモリブデン化合物1モルに対する有機アルミニウム化合物の使用割合は0.5モル以上が好ましい。重合活性等を最大にさせる目的で用いられる第三成分の触媒としては、水、過酸化水素、過酸化水素過酸化水素モノマーのラジカル(共)重合により通常重合ができる。具体的には、J.Macromol. Sci. Chem. A-5(3):491(1971), 同上(5):1379(1971), Polym. Lett. Ed., 2, 469(1964), US3143531号, US3268159号, US3580461号, US7393501号, US3763501号、特開平-2-146545号記載の方法により合成できる。ラジカル(共)重合に用いられる好ましい開始剤は2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン-ニトリル)や過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル等が挙げることができる。通常、開始剤の濃度は単量体の純度量に対して0.05から10重量%、好ましくは0.01から5重量%の範囲になる。反応温度は高酸温に変えられ、通常温度から250°Cの範囲、好ましくは40°Cから200°Cの範囲、さらに好ましくは60°Cから160°Cの範囲である。

ロエチレン、1-クロロプロパン、1-クロロブタン、1-クロロベンゼン、クロロベンゼン、ブロムベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼンの他のハロゲン化炭化水素ならびにジメチルエーテルおよびアトラヒドロフランの他のエーテル化合物が挙げられる。

【0026】このような開録(共)重合により得られた重合体を水素化反応により、本発明に用いられる共重合体が得られる。水素化反応において用いられる触媒は通常のオレフィン性化合物の水素化反応に用いられているものと使用することができる。例えば、不均一触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、ロジウムなどの貴金属触媒をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などが挙げられる。また、均一触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセタート/トリエチルアルミニウム、オクテン酸パルボ/n-ブチリウム、チタノセンジクロロド/トリエチルアルミニウムモノクロリド、ジロジロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどのロジウム触媒を挙げることができる。これらの触媒のうち、不均一触媒を用いるのが反応活性が高く、反応後の触媒を去りやすのであり、得られる重合体が着色しないので好都合である。水素添加量は、常圧～300気圧、好ましくは3～20気圧の水素ガス導入圧下において、0～200°C、好ましくは20～180°Cで行うことができる。水素添加量は通常50以上、好ましくは70以上、さらに好ましくは80以上である。水素添加量が50未満の場合には、レジストの耐溶性や耐候性安定性を悪化させるので好ましくない。

【0027】前述反応反応後、得られた本発明の共重合体と未反応の単量体成分、溶媒等を分離する目的で減圧蒸留、精製を行うのが好ましい。この様にして得られた本発明の前駆は、粗単量体用器をつけたグリル浸透クロマトグラフィー、同時に単量体分子量を知るポリスチレンと比較して測定され、直線平均分子量が求められる。

【0028】前記(n-2)～(n-15)で表される重合体は、例えば、フリーラジカル開始剤の有効量の存在下環状物質脱水素モノマーのラジカル(共)重合により通常重合ができる。具体的には、J.Macromol. Sci. Chem. A-5(3):491(1971), 同上(5):1379(1971), Polym. Lett. Ed., 2, 469(1964), US3143531号, US3268159号, US3580461号, US7393501号, US3763501号、特開平-2-146545号記載の方法により合成できる。ラジカル(共)重合に用いられる好ましい開始剤は2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン-ニトリル)や過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル等が挙げることができる。通常、開始剤の濃度は単量体の純度量に対して0.05から10重量%、好ましくは0.01から5重量%の範囲になる。反応温度は高酸温に変えられ、通常温度から250°Cの範囲、好ましくは40°Cから200°Cの範囲、さらに好ましくは60°Cから160°Cの範囲である。

【0029】重合もしくは共重合は溶媒反応中に行なう

のが好ましい。所定の濃度で出発物質を溶解し、また生成物の混合物をも溶解する溶媒が好ましい。好ましい溶媒は共重合する单量体の種類によつても変わらが、例えばトルエンのような芳香族炭化水素系、酢酸エチルのような脂肪族または芳香族エスチル系、およびテトラヒドロフランのような脂肪族エーテル類が挙げられる。所定時間反応後、得られた半透明の樹脂と未反応の单量体成分、溶剤等を分離する目的で減圧蒸留、精製を行うのが好ましい。この様にして得られた单量体に用いられる重合体は、薄層分析法をついたゲル浸透クロマトグラフィで、保持時間で分子量範囲のポリスチレンと比較して測定され、重量平均分子量が求められる。

【0030】(b-1)～(b-7)の推進単位を有する重合体、あるいは共重合成分(c-1)～(c-4)を含むものは、ブリーラジカル開始剤の有効濃度以下でラジカル(共)重合により成できる。本発明に用いられる重合体中、環状脂肪族炭化水素系構造を含む繰り返し単位の含重量は全重合体の繰り返し単位に對して、10モル%以上が好ましく、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上である。また、本発明に用いられる重合体中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含重量は全重合体の繰り返し単位中10～90モル%であり、好ましくは15～85モル%、更に好ましくは20～90モル%である。また、本発明に用いられる重合体中、(c-1)～(c-4)で表される単位の量の他の重合成分の含有量は全重合体の繰り返し単位中3～6モル%が好ましく、より好ましくは5～5モル%、更に好ましくは1.0～5モル%である。

【0031】本発明で用いられる重合体は、重量平均分子量が1500～100000の範囲にあることが好ましく、さらによましくは2000～70000の範囲、特に好ましくは3000～50000の範囲である。分子量が1500未満では耐ドライエッティング耐性、耐熱性、耐溶剤性等の性質が不十分であり、分子量が100000を越えるとレジスト感度が低下するため好ましくない。また、本発明で用いられる重合体の分散度(M_w/M_n)は好ましくは1.0～6.0、より好ましくは1.0～4.0であり、小さくは耐熱性、感光性(レジストプロファイル、デフォーカスチャート等)が良好となる。

【0032】本発明において、上記(A)の重合体の感光性組成物(溶液は静く)中の添加量としては、全重合体に対し50～99重量%、好ましくは70～99重量%である。本発明においては、上記本発明における重合体以外に必要により他のポリマーを併用することもできる。そのような他のポリマーとしては、上記(A)の重合体と組合するものであればよい、例えばポリヒドロキシステレン、水溶性ポリヒドロキシステレン、ノボラック樹脂等が挙げられる。本発明の組成物において、他のポリマーの好ましい使用範囲は、本発明における重合体10重量部あたり、30重量部以下、好ましくは20重量部以下、特に好ましくは10重量部以下の割合で混合できること。

【0033】次に、本発明のポジ型感光性組成物における(B)の活性光敏または放電感の感光剤により分解して酸を発生する化合物(光酸発生剤ともいいう)について説明する。本発明で使用される活性光敏または放電感の感光剤により分解して酸を発生する化合物の例としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色々類の光色情報、光酸系、あるいは紫外線、遠赤外線、KDPキシマレーザー光、ArFキシマレーザー光、電子線、分子線またはイオノンビームにより酸を発生するマイクロフィットレジストで公知の光酸発生剤およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0034】これらのうち本発明において使用されるのによましくいものは、220nm以下の成長の範囲の光で酸を発生する光酸発生剤であることが好ましく、なお、本発明の(A)の重合体との組合物が有機溶剤に十分溶解するものであれば試験的な光酸発生剤でもよい。また、卓もしくは溶液以上を混合して用いたり、適当な溶媒剤と組み合わせて用いてもよい。使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば『Org. Chem. Vol. 43, No. 15, 3055(1978)』に記載のトリフェニルスルホニウム塩導電体及び特許平2-279070号に記載の他のオニウム塩(スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアソニウム塩、アンモニウム塩)も用いることができる。オニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカムファースルホニウム、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-チルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0035】また、特開平3-103856号、特開平3-103856号、特開平4-3210960号で表されるジアソニスルホネートやジアソケトスルホネート、特開昭64-18149号、特開平2-245756号に記載のイミノスルホネート、特開平2-71276号に記載のジスルホネートも好適に用いることができる。更に、USP3849137号、特開昭63-2663号、特開昭62-692-69号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-158353号、特開昭63-146029号に記載の光により酸を発生する基をポリマーの主鎖もしくは側鎖に導入した化合物を用いることができるし、特開平7-25846号、特開平7-28237号、特開平7-92675号、特開平8-27326号に記載の2-オキソシクロヘキシル基を有する脂肪族アル

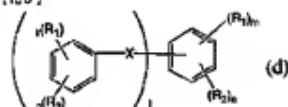
ルキルスルホニウム塩類 及びN-ヒドロキシクシンイミドスルホネート類、さらには)Photopolymer Sci., Tech., Vol.7, No.3, 423(1994)に記載のスルホニウム塩なども折衝に用いることができ、单独でもしくは2種以上の組み合わせて用いられる。

【0036】これらの活性光漂または活性銀の感光により分離して銀を発生する化合物の感光量は、感光性組成物の全重量(銀帯密度を除く)を基準として、通常0.01~10重量%の範囲で用いられ、好みしくは0.01~2重量%更に用いしくは0.1~5重量%の範囲で使用される。光感性剤の感光量が0.001重量%以下と感度が低くなり、また、即感量が0.001重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎプロファイルの劣化やプロセス(特にペーパー)マージが低くなり好ましくない。

【0037】次に本発明のポジ型感光性銀組成物に用いられる(C)分子量が100以下のスルホンアミド構造を含む化合物について説明する。(C)の化合物の分子量は好みしくは200~900であり、より好みしくは300~800である。上記スルホンアミド構造を含む化合物としては、例えば上記一般式(d)で表される化合物を挙げることができる。

【0038】

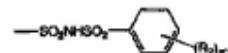
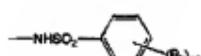
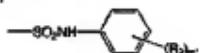
【化3】



【0039】(30) R₁ は、

【0040】

【化4】



30

40

【0041】を表し、R₂ は、水素原子、水酸基、ハログン原子、低級アルキル基、アミノ基、-SO₂NH₂基を表し、親水のR₁が互いに結合して環を形成してもよい。Xは単結合あるいは-C(R₁)(R₂)、-O-、-SO₂-、-NH-、-SO₂NH-又は-SO₂NHSO₂-を表し、R₃又はR₄は各々独立に水素原子、水酸基、メチル基、又はエチル基を表す。m、nは互に1又は2を表し、kは、0、1又は2を表し、1は0、1、2又は3のいずれかを表す。】

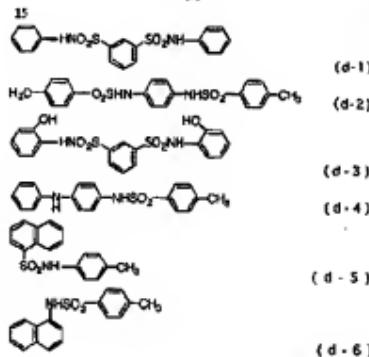
上記において、低級アルキル基としては、炭素数1~4個のアルキル基が特に具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、1-ブチル基等が挙げられる。ハログン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0042】また、R₁において、複数のR₁のうち2つが結合して形成する環としては、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。

【0043】上記一般式で表される化合物の実例としては、例えば、次の化合物を挙げることができる。これらは2種以上を混合して用いることもできる。

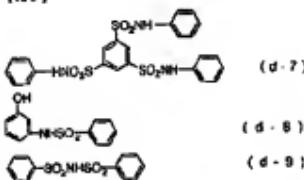
【0044】

【化5】



【0045】

【化6】



【0046】本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる上記スルホニアミド接着剤を含む化合物の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001～15重量部、好ましくは0.01～10重量部である。0.001重量部未満では本発明の効果が十分に得られず、15重量部を超えると被膜が厚くなるので好ましくない。また、本発明の効果を得るための範囲では、低分子量の非導電性カカルボン酸や芳香族カルボン酸を混合してもよいが、カルボキシル基を有する重合体、例えばスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体及びカルボキシル基を有するカルボルキネン重合体などのオリゴマー類類は、レジストプロファイルを劣化させるので好ましくない。

【0047】次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる(D)含窒素環性化合物について説明する。含窒素環性化合物としては、有機アミンや環性アミンのアミノニウム塩やスルホニウム塩などを用いられる。非導電性レジスト性能を劣化させないものであればよく、室温で液体のアミンであれば沸点が100°C以上のものが特に好ましい。

【0048】即ち、特開昭63-149640号、特開平5-249562号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-257282号、特開平5-242695号、特開平6-242666号、特開平6-266800号、特開平6-266125号、特開平6-317952号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-331844号、特開平7-219213号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-123220号、特開平8-120538号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-156387号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特開平7-508840号、US5525453号、US567934号、US5667938号等、に記載の有機アミンや環性アミンのアミノニウム塩やスルホニウム塩などを用いられ、昇温やレジスト性能を劣化させないものであればよく、室温で液体のアミンであれば沸点が100°C以上のものが特に好ましい。

【0049】具体的には、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-クエンチセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノビリジン、1-ナフチルアミン、ビペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ビペラジン、4,4'-メチレンビス(ジクロヘキシルアミン)、トリス(ヒドロキシメチルアミノメタン)、2-アミノ-2-メチル-1,3-ブロノジオール、4,4'-ジエチジフェニルエーテル、ビリジニウム-p-トルエンスルホナート、2,4,6-トリルビリジニウム-p-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウム-p-トルエンスルホナート、テトラブチルアンモニウムラクテート等が挙げられる。含窒素環性化合物の使用量は、感光性組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001～15重量部、好ましくは0.01～5重量部である。0.001重量部未満では本発明の効果が十分得られない。一方、15重量部を越えると感度

の低下や非発光部の発色性が著しく悪化する傾向がある。これら化合物は、单独で用いても良いし、2種以上併用して用いることもできる。

【0050】次に、本発明のポジ型感光性樹脂成物に用いられる(E)フッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤について説明する。フッ素系界面活性剤及び/またはシリコン系界面活性剤としては、フッ素原子を含有する界面活性剤、ケイ素原子を含有する界面活性剤、又はフッ素原子とケイ素原子の両方を含有する界面活性剤を挙げることができ。例えば、特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170990号、特開昭62-34540号、特開平7-230265号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-598495号の公知のフッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤を挙げることができます。下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

【0051】例えばエフタップEF301、EF303(新日本ilik(株)製)、フロートFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF121、F123、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SCI01、SCI02、SCI03、SCI04、SCI05、SCI06(旭硝子(株)製)等のフッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤、ポリシロキサンポリマーP-341(信越化学工業(株)製)等を挙げることができます。これらの界面活性剤のうち、本発明ではフッ素原子とシリコン原子の両方を有する界面活性剤が、現状欠陥の改善の点で特に優れる。

【0052】これらの界面活性剤の配合量は、本発明の樹脂成物中の樹脂分子100重量部当たり、通常0.01重量部~2重量部、好みしくは0.01重量部~1重量部の範囲で添加される。これらの界面活性剤は単独で使用しても良いし、また、いくつから組み合わせて添加することもできる。

【0053】本発明のポジ型感光性樹脂成物は必要に応じて樹脂の作用により分離する基を有し、アルカリ溶解性樹脂の作用により増大する分子量が200以下の低分子量分離性阻害化合物を含むことができる。例えばPro c.SPI.2724, 355(1996)や特開平8-15865号、U53310619号、U5332912号、Photopolymer Sci. & Tech., Vol. 10, No. 3, 511(1997)に記載されているような低分子量阻害剤を含有する、コールド剥離剤、デヒドロコール剝離剤、デオキシコール剝離剤、リトコール剝離剤、ウルソコール剝離剤及びアピスニン剝離剤ののような脂溶性化合物のようなもの。また、部分分解性を有するナフタレン剝離剤などの芳香族化合物も用いることができる。さらに、特開平6-51519号記載の低分子量分離性阻害剤阻害化合物も220nmの透過性を阻害させないレベルの阻害範囲で用いることもできるし、1,2-ナフタキノンジアジト化合物も使用できる。

【0054】本発明において、上記低分子量分離性阻害

阻害化合物を使用する場合、その添加量は感光性樹脂物の全重量(底面底塗を除く)を基準として、通常1~50重量%の範囲で用いられ、好みしくは3~40重量%、更に好みしくは5~30重量%の範囲で使用される。これらの低分子量分離性阻害剤阻害化合物を添加すると感光性樹脂がさらに改良されるばかりか耐ドライエッティング性の改良にも効果があることがわかった。

【0055】本発明のポジ型感光性樹脂成物には必要に応じてさらに現像剤に対する溶解性阻害化合物、ハーレーション防止剤、コアセト、界面活性剤、光吸收剤、遮蔽剤、遮蔽剤、光吸収性基团等を含有することができます。

【0056】好適なハーレーション防止剤としては、周囲する溶媒溶液を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、フルオルオレン、ベンゾフューノンのような環状ベンゼン系、アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アジレンのような多環式芳香族化合物などが挙げられる。これらの内、多環式芳香族化合物特に好みである。これらのハーレーション防止剤は基板からの反射光を低減し、レジスト槽内の多層反射の影響を少なくするもので、定在波改良の効果を発現する。

【0057】本発明の感光性樹脂成物は感光性を改良したり、現像性を改良する目的で下記界面活性剤を併用することができる。このような界面活性剤の例としては、例えばポリオキシエチレンウラリルエーテル、ポリオキシエチレンスアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレングリコールジラクレート、ポリオキシエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビケンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート等のノンイオン界面活性剤が挙げられる。

【0058】露光による露光発生率を向上させるもの、下記に挙げるような光地感剤を添加することができる。好適な光地感剤としては、具体的にはベンゾフューノン、p,p'-トライメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロオキサンタン、アントロン、9-エトキシアン特朗、ビレン、フルオロアジン、ベンジル、ベンゾラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノン、アントラキノン、1,2-ナフタキノン等であるがこれらは固定されるものではない。これらの光地感剤は既記ハーレーション防止剤としても使用可能である。

【0059】本発明の感光性樹脂成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶解した後、溶媒例えば乳液0.05wt%~0.2wt%程度のフィルターで通過することによって濁度として測定される。ここで使用される濁度としては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオキート、プロピレングリコールモノエ

チルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオニ酸メチル、3-エトキシプロピオニ酸エチル、*β*-メトキシソル酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、*N,N*-ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒は単独もしくは混合して用いられる。溶媒の選択、開発装置に対する溶解性や被膜への付着性、保存安定性等に影響するため重要な要素であり、溶媒に含まれる水分もこれらの性質に影響するため、少ない方が好ましい。

【0060】さらに本発明の感光性樹脂組成物は、メタル等の金属不純物やクロルイオンなどの不純物成分を10 ppm以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が存在すると、半導体デバイスを通過する上で動作不良、欠陥、收率低下を引き起こすので好ましくない。

【0061】上記感光性樹脂を基板上にスピナーベーター等の適当な露布方法により露布後、ブリーベーク(露光前加熱)し、所定のマスクを通して220nm以下の波長の露光光で露光し、EB(電子顕微鏡)を行なはれることにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで用いられる基板としては半導体装置その他の製造装置において通常用いられる基板であればよく、例えばシリコン基板、ガラス基板、非晶セラミック基板などが挙げられる。また、これらの基板上にさらに必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、遮断絶縁層、被覆層、反射防止層などが存在してもよく、また各種の配線、回路などが取り込まれてもよい。さらにまた、これらの基板はレジスト膜の耐溶剤性を高めるために、常法によって露水(乾燥)されていても良い。通常な露水処理解説としては、例えば1.1, 1.3, 3-ヘキサメチルシリルテラゾン(DMDS)などが挙げられる。

【0062】基板上に露布されたレジスト膜は、約0.10μm~10μmの範囲が好ましく、A/E露光の場合、0.1μm~1.5μmが適切される。基板上に露布されたレジスト膜は、約60~180°Cの温度で約30~100時間ブリーベークするのが好ましい。ブリーベークの温度が高く、時間が短かければレジスト膜中の残留溶剤が同時に多くなり、耐溶剤性が劣化するなどの弊害を生じるので好ましくない。また、逆にブリーベークの温度が高く、時間が長ければ、感光性樹脂物のバインダー、光酸発生剤などの構成成分が分解するなどの弊害が生じるので好ましくない。

【0063】ブリーベーク後のレジスト膜を露光する装置としては市販の紫外線露光装置、 λ 露光装置、電子ビーム露光装置、K/Fエキシマ露光装置、A/Fエキシマ露光装置、F₂エキシマ露光装置等が用いられる。特に本発明ではA/Fエキシマレーザーを露光光源とする装置が好ま

しい。露光後ペークは酸を触媒とする保護基の脱離を生じさせる目的や定量を消失させる目的、酸発生剤などを橋中に接続させる目的等で行われる。この露光後ペークは先のブリーベークと同様にして行なうことができる。例えば、ペーク温度は約60~160°C、好ましくは約90~150°Cである。

【0064】本発明の感光性樹脂組成物の現象液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の保護アルカリ類、エチルアミン、*n*-ブロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルタノールアミン、トリタノールアミン等のアルコールアミン類、水酸化ナトリウムアルカリセウム(TMA)、水酸化チトロエチルアンモニウム(TMA)、トリチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4族アンモニウム類、ビロール、ビペリジン、1,2ジアゼビンクロ-[5,4,0]-7-ウニデンセン、1,5-ジアゼビンクロ-[4,3,0]-5-ノナノン等の環状アミン類等のアルカリ水溶液を使用することができる。

【0065】更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類やケトン類などの親水性の有機溶剤やノミオノ系や熱イオン性界面活性剤および陽イオン性界面活性剤や中性界面活性剤を適量混和しても使用することができる。これらの中性界面活性剤よりも基板との相溶性を高めたり、現象液の使用量を低減せたり、現象液の表面に起因する欠陥を低減させる目的等でアルカリ性水溶液に添加される。

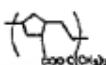
【0066】【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明にこれにより限定されるものではない。

合成例1：混合体Aの合成

特開平9-244247号、第14例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体を未処理した重合体を、EP0709278号記載の方法によって合成した。重量平均分子量は、2200であった。

【0067】

【化7】



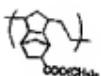
【0068】合成例2：重合体Bの合成

特開平9-244247号、第14例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体を未処理した重合体を、EP0709278号記載の方法によって合成した。重量平均分子量は、1700であった。

【0069】

【(12)】

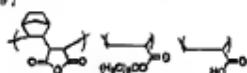
21



【0070】合成例3：高分子Cの合成
ノルボルネン、缩水マレイン酸、アクリル酸-*n*-ブチルおよびアクリル酸の共重合体を、特開平10-10739号、第7例に記載の方法に従って合成した。重合平均分子量は、7,400,000であり、各種り重し率のモル比は(下記式の左から)5.0/2.5/2.5であった。

【0071】

【(12)】

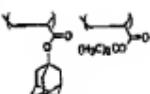


【0072】合成例4：高分子Dの合成
メタクリル酸アダマンチルとアクリル酸-*n*-ブチルの共重合体を特開平7-234512号、第1例に記載の方法に従って合成した。重合平均分子量は、5,000であり、各種り重

* 重し単位のモル比は(下記式の左から)5.8/4.2であった。

【0073】

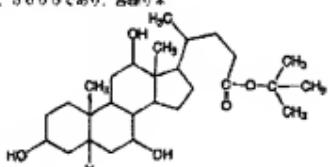
【(12)】



【0074】合成例5：酸分解性低分子化合物aの合成
コール酸(22.7g,0.3モル)とチオエニルクロライド(22ml)の混合物を1時間攪拌した。過剰のチオエニルクロライドを除去し、得られた固体をテトラヒドロフラン(50ml)に溶かし、カリウム-*n*-ブトキシド(40g,0.35モル)を徐々に加え、反応混合物を6時間攪拌し、冷却し次いで水中に注いだ。得られた固体を過濾して洗浄、水で洗い乾燥して乾燥した。この粗製物を*n*-ヘキサンで再結晶し70%の收率でコール酸-*n*-ブチル(下記式)を得た。

【0075】

【(12)】



【0076】

実験例、比較例(現像欠陥量の評価)

前記合成例1～4で得られた樹脂

10g、

光頭発生剤(トリフェニルスルホニウムトリフレート)

0.06g、

スルホンアミド化合物

0.25g、

酸分解性低分子化合物

0.5g、

含塩基性化合物

0.10g、

界面活性剤

0.05g、

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 57.4g

を表-3における割合で配合した感光性樹脂組成物を0.1 μm のテフロンフィルターにより過濾した。スピンコーラーにてヘキサメチルジシランを底層を施したシリコン基板上に均一に乾燥し30 °Cで90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.95 μm のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、マスクを通してAF エキシマレーザー光で露光し、露光直後に120 °Cで90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.3mN のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で25 °Cで60秒間現像し、30秒間純水にてリソスした後乾燥した。このようにして得られたコンタクトホールパターンの形成されたサンプルをKA テンコール(株)製KA2112 機により現像欠陥量を測定(Threshold0.2, Pixel Size=0.39)した(現像欠陥数=1)。なお、比較のために露光しないで現像、リソスしたサンプルについても同様にして現像欠陥量を測定(Threshold0.2, Pixel Size=0.39)した(現像欠陥数=11)。結果を表-2に示す。表-3の結果から明らかなように本実例の組成物は、いづれも現像欠陥が極めて少なかった。

【0077】

【表1】

表1 ポジ型感光性樹脂組成油の地方

	重合体	光吸收剤	スルホン アミド 化合物	分解性 低分子化 合物	含銀量低 性化合物	界面 活性 剤	溶剤
実施例1	A	PAG-1	SA-1	---	N-1	W-1	S-1
実施例2	B	PAG-1	SA-2	---	N-2	W-1	S-1
実施例3	C	PAG-1	SA-3	---	N-3	W-1	S-1
実施例4	D	PAG-1	SA-4	---	N-4	W-2	S-1
実施例5	B	PAG-1	SA-3	化合物a	N-1	W-2	S-1
実施例6	C	PAG-1	SA-2	化合物a	N-2	W-3	S-1
比較例1	A	PAG-1	---	---	---	---	S-1
比較例2	B	PAG-1	SA-5	---	---	W-1	S-1
比較例3	C	PAG-1	SA-6	---	---	W-1	S-1
比較例4	D	PAG-1	SA-5	---	N-5	---	S-1
比較例5	A	PAG-1	SA-5	---	N-5	W-4	S-1
比較例6	A	PAG-1	SA-1	---	---	W-1	S-1

【0078】 PAG-1:トリフェニルスルホニウムトリフレート

SA-1: IX (d-1)化合物

SA-2: IX (d-2)化合物

SA-3: IX (d-3)化合物

SA-4: IX (d-4)化合物

SA-5: ベンゼンスルホン酸アミド

SA-6: 4-メチルベンゼンスルホン酸アミド

N-1:ヘキサメチレンテトラミン

N-2: 1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

N-3: 3,6-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン

N-4: 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン

* N-5:トリエチルアミン

W-1:メガファックF176 (大日本インキ(株)製) (フッソ系界面活性剤)

W-2:メガファックR08 (大日本インキ(株)製) (フッソ系及びシリコン系界面活性剤)

W-3:ポリシロキサンオリマーKP-34L (信越化学工業(株)製) (シリコン系界面活性剤)

W-4:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

39 S-1:プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート

【0079】

* 【表2】

表2 硫酸欠陥数測定結果

	硫酸欠陥数- I	硫酸欠陥数- II
実施例1	3	4
実施例2	2	4
実施例3	2	5
実施例4	3	6
実施例5	0	0
実施例6	0	0
比較例1	65	342
比較例2	55	121
比較例3	38	66
比較例4	27	31
比較例5	23	32
比較例6	14	12

【0080】

【発明の効果】本発明のボン型感光性樹脂組成物は、現象欠陥が極めて少なく、特にArFエキシマレーザー光な

どの220 nm以下の造影光源を露光光源とする半導体素子製造に必要な露光パターンの形成に有効に用いられることが可能である。